

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-39767

(43) 公開日 平成7年(1995)2月10日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 J 38/04	A	8017-4G		
27/053	Z	9342-4G		
27/30	Z	9342-4G		
C 0 7 D 307/89	A			

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-189927

(22) 出願日 平成5年(1993)7月30日

(71) 出願人 000001258

川崎製鉄株式会社

兵庫県神戸市中央区北本町通1丁目1番28号

(72) 発明者 浅見 幸雄

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

(72) 発明者 青野 利直

千葉県千葉市中央区川崎町1番地 川崎製鉄株式会社千葉製鉄所内

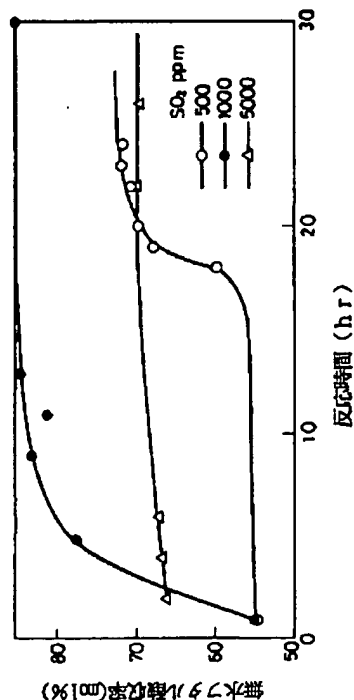
(74) 代理人 弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54) 【発明の名称】 無水フタル酸製造用流動触媒の活性化法

(57) 【要約】

【目的】 無水フタル酸製造用流動触媒を効率よく活性化する。

【構成】 α -キシレンの流動層気相接触酸化反応による無水フタル酸の製造に使用する触媒を、定常反応時の温度より0～60℃高い温度で2～40時間、空气中に0.01～1.0 vol %の SO_2 （亜硫酸ガス）を含有するガスにより処理して活性化する。触媒が五酸化バナジウム-硫酸セシウム-チタニア系触媒であるとき著効がある。



1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 α -キシレンの流動層気相接触酸化反応による無水フタル酸の製造に使用する触媒を、定常反応時の温度より0～60℃高い温度で2～40時間、空気中に0.01～1.0vol%の SO_2 （亜硫酸ガス）を含有するガスにより処理して活性化することを特徴とする無水フタル酸製造用流動触媒の活性化法。

【請求項2】 触媒が五酸化バナジウム-硫酸セシウム-チタニア系触媒である請求項1に記載の無水フタル酸製造用流動触媒の活性化法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は無水フタル酸製造用流動触媒の活性化法に関し、詳しくは α -キシレンの流動層気相接触酸化による無水フタル酸の製造用触媒を効率よく活性化する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 α -キシレンの流動層気相接触酸化による無水フタル酸の製造を工業的に有利に実施するためには、高い無水フタル酸選択率と長期耐久性とを有する触媒を使用することが必要である。 α -キシレンを原料として流動層気相接触酸化による無水フタル酸の製造はこれまで工業的に実施されていない。これは本反応を円滑に促進するのに必要なチタニア担体から成る耐摩耗性触媒の開発が技術的に著しく困難であるためである。したがってチタニア担体を含む流動触媒の活性化に関する報告例もない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、活性化処理のための新たな装置を設置することなく簡単な方法で無水フタル酸製造用流動触媒の活性発現までの誘導期を解消するための活性化方法を提供することである。

【0004】 本発明の別の目的は、新品触媒を活性化して反応当初から長期間安定して高収率で無水フタル酸を製造可能とする無水フタル酸の活性化法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本チタニア担体系触媒は、 α -キシレン酸化による無水フタル酸製造時において高無水フタル酸収率を得るための活性発現まで誘導期が存在し、そのまま使用した場合反応開始初期より高収率を得ることができない欠点を有している。

【0006】 本発明はこの課題を解決するもので、五酸化バナジウム-チタニア系流動触媒を定常反応時より0～60℃高温で、空気中に一定濃度の SO_2 を含有するガスを用いて一定時間処理することにより上記目的を達成できることが判明した。

【0007】 すなわち、本発明は、 α -キシレンの流動層気相接触酸化反応による無水フタル酸の製造に使用する触媒を、定常反応時の温度より0～60℃高い温度で

2

2～40時間、空気中に0.01～1.0vol%の SO_2 （亜硫酸ガス）を含有するガスにより処理して活性化することを特徴とする無水フタル酸製造用流動触媒の活性化法を提供するものである。ここで、触媒は五酸化バナジウム-硫酸セシウム-チタニア系触媒に特に効果的である。

【0008】

【作用】 以下に本発明をさらに詳細に説明する。本発明で使用する無水フタル酸製造用流動触媒は特に制限は無く、いずれの組成のものも使用できるが、特に五酸化バナジウムを主成分とするチタニア担体触媒において本発明の効果が顕著に発現される。

【0009】 この五酸化バナジウム触媒の具体例としては、特願平4-347910号公報に記載されているような五酸化バナジウム（ V_2O_5 ）5～13%、硫酸セシウム（ Cs_2SO_4 ）2.7～4.3%、硫酸化合物（ SO_3 ）1.5～4.5%、酸化ニオブ（ Nb_2O_5 ）0.5～1.5%、チタニア（ TiO_2 ）40～90%を配合して成る流動触媒を挙げることができる。

【0010】 触媒の製造は公知の方法で行えばよく、例えば、硫酸チタニルより調製したチタニアゾルと硫酸アンモニウム、硫酸バナジル、硫酸セシウムの混合溶液を調整後、一定濃度まで濃縮し、ディスク式スプレードライヤーにて噴霧乾燥して得た粉末を150℃にて一昼夜乾燥後、さらに400～650℃、好ましくは、500～600℃の温度で2～10時間好ましくは4～6時間焼成して目的触媒を得る方法を用いるのがよい。

【0011】 本発明の活性化法においては、例えば、定常反応時の温度が340℃とした場合、活性化温度を340+（0～60℃）とし、空気中の添加 SO_2 ガス濃度を0.01～1.0vol%、好ましくは0.03～0.5%にしたガス組成で、2～40時間好ましくは5～20時間活性化処理を行えばよい。

【0012】 活性化処理における温度は定常反応時の温度（例えば340℃）より0～60℃、好ましくは20～60℃高温にしなくてはならず、この温度が定常反応時より10℃以上高くないと十分な活性化が行われず、本発明の目的を達成することができない。この温度が60℃を超える温度で処理してもそれ以上の効果は認められない。

【0013】 本発明の活性化処理の際、導入空気とともに SO_2 ガスを導入空気の0.01～1.0vol%、好ましくは0.03～0.5vol%の割合で混合して導入すると定常反応時の目的物収率（無水フタル酸）がなお一段と向上する。空気中 SO_2 ガス濃度が0.01vol%未満では活性発現までの誘導期が存在し処理時間が著しく長くなり、1.0vol%を超えるとむしろ低活性（ α -キシレン酸化率の低下）となるためである。

【0014】 活性化処理における時間は2～40時間、

3

好ましくは5~20時間であり、この処理時間が2時間未満の時は十分な活性化が行なわれず、また40時間を超えて処理してもそれ以上の効果は得られない。

【0015】 α -キシレンの気相酸化反応による無水フタル酸の製造は前述のような五酸化バナジウム-チタニア系触媒を流動層反応装置に投入し、一般に反応温度280~380℃、好ましくは300~360℃で、原料ガス濃度(空気中の α -キシレン濃度)50~150g、好ましくは80~120g/Nm³、空間速度300~1000hr⁻¹、好ましくは350~500hr⁻¹の条件下にて実施される。

【0016】

【実施例】以下に本発明を実施例に基づき具体的に説明する。

【0017】(実施例1) TiO_2 として5重量%を含有する硫酸チタニル水溶液800kgを2m³のステンレス槽で、よく攪拌しながら、15重量%アンモニア水15.5kgを4時間で注加して中和し、水酸化チタンのゲルを得た。このゲルのpHは7.1、温度は32℃であった。このゲルのスラリー40kgを採り、平板フィルターにより減圧脱水して得られたゲルに、200Lの60℃温水を徐々に注ぎ、中和により生成した硫酸アンモニウムを除いた。洗浄を繰り返して得た水酸化チタンゲルに純水を加え、攪拌して TiO_2 濃度9.3重量%のゲルを調製した。このゲルを300℃で乾燥して得られた粉末のX線回折図の $2\theta=25.3^\circ$ における回折ピークより求めたアナターゼ型酸化チタンの結晶子径は52Åであった。

【0018】上記ゲル134kgを採り、スチームジャケット付の300Lステンレス槽に入れ、純水30kgを加えて、よく攪拌し、 TiO_2 濃度が7.6重量%の水酸化チタンゲルとした。攪拌を続けながら、硫酸アンモニウム結晶0.58kg、萘酸ニオブ結晶(Nb_2O_5 濃度;20.5重量%)0.35kg、硫酸バナジル水溶液(V_2O_5 濃度;19.5重量%)4.2kg、硫酸セシウム水溶液(Cs_2SO_4 濃度;50.0重量%)1.30kgを順次添加した。この時のpHは1.6であった。得られたスラリーを十分に攪拌しながら、加熱して水分を蒸発させ、($TiO_2 + V_2O_5 + Cs_2SO_4 +$

4

$SO_3 + Nb_2O_5$)として15重量%の濃度に濃縮した。このスラリーをホモジナイザーにより、よりよく分散したのち、ディスク式スプレードライヤーにて噴霧乾燥して得た粉末を、150℃で一昼夜乾燥したのち550℃にて焼成して触媒を得た。

【0019】得られた触媒の性状値は下記の通りである。

化学組成 V_2O_5 5.9%, Cs_2SO_4 4.4%,
 SO_3 2.2%
 Nb_2O_5 4.6%, TiO_2 82.9%
 物 性 比表面積119m²/g, 細孔容積0.26cc/g
 かさ比重(A, B, D) 1.14g/cc
 摩耗強度1.6%/15Hr

【0020】上記方法により得た触媒について、流動層反応器(SUS-304製、83mm ϕ ×3400mmH)を用いて空气中添加 SO_2 ガス濃度を変えて α -キシレンの気相酸化による無水フタル酸の製造実験を行った時の無水フタル酸収率の経時変化を図1に示す。その他反応条件は下記の通りである。

α -キシレン供給量 230g/hr
 空気量 2200NL/hr
 圧 力 1.0kg/cm²-G
 触媒量 5L
 反応温度 340℃
 空間速度 440hr⁻¹

【0021】(実施例2~5) 実施例1と同一反応条件下において反応開始前の活性化処理温度を変えて無水フタル酸の製造実験を行った時の無水フタル酸収率の変化を表1に示す。なお空气中添加 SO_2 ガス濃度は1000ppm、活性化処理時間5hrとした。

【0022】(実施例6~7) 実施例1と同一反応条件下で反応開始前の活性化処理時間を変えて無水フタル酸の製造実験を行った時の無水フタル酸収率の変化を表2に示す。なお空气中添加 SO_2 ガス濃度は1000ppm、活性化処理温度は360℃とした。

【0023】

【表1】

表 1

実施例 No	活性化温度 (℃)	無水フタル酸収率 (mol %)		
		5hr 後	10hr 後	20hr 後
2	400	60.6	62.3	64.3
3	360	78.1	82.5	85.0
4	340	59.9	64.5	67.8
5	320	50.6	52.7	60.5

* 1 空气中SO₂濃度 1000ppm

* 2 活性化処理時間 5hr

【0024】

* * 【表2】

表 2

実施例 No	活性化処理時間 (hr)	無水フタル酸収率 (mol %)		
		5hr 後	10hr 後	20hr 後
6	2	65.2	68.8	73.2
7	10	77.9	80.3	82.6
3	5	78.1	82.5	85.0

* 1 空气中SO₂濃度 1000ppm

* 2 活性化温度 360℃

【0025】

【発明の効果】本発明の活性化法は活性化処理のための新たな設備を新設することなく、現有の無水フタル酸製造装置を利用して実施可能であり、しかも操作は簡単であることから工業的实施に好適である。本発明の方法により活性化処理すると無水フタル酸用触媒の性能が誘導期を経ることなく反応開始直後より高収率の無水フタル

酸を長時間にわたり得ることのできる無水フタル酸触媒が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1において、空气中添加SO₂ガス濃度を変えてo-キシレンの気相酸化による無水フタル酸の製造実験を行った時の無水フタル酸収率の経時変化を示す図である。

【図1】

